

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007249169

WPI Acc No: 87-246176/198735

Related WPI Acc No: 83-40780K

XRAM Acc No: C87-104197

XRPX Acc No: N87-184002

Mfg. composite - includes chemical vapour deposition of carbon film on  
metallic or ceramic substrate

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (SEME )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 62167885	A	19870724	JP 86277517	A	19860120		198735 B
JP 92027690	B	19920512	JP 81146930	A	19810917	H01L-021/205	
199223	JP 86277517	A	19810917				

Priority Applications (No Type Date): JP 86277517 A 19860120; JP  
81146930 A 19810917

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
JP 62167885	A		3				
JP 92027690	B		3	Div	ex	JP 81146930	
				Based on		JP 62167885	

Abstract (Basic): JP 62167885 A

A carbon film is coated on the surface of a metallic or ceramic  
substrate at low temp. of 150-450 deg.C by introducing a hydrocarbon  
gas of e.g. acetylene or methane to a plasma atmos. decomposing to form  
C-C bond.

The carbon film has diamond structure to protect the substrate from  
the effects of mechanical stress.

1/1

Title Terms: MANUFACTURE; COMPOSITE; CHEMICAL; VAPOUR; DEPOSIT;  
CARBON; FILM; METALLIC; CERAMIC; SUBSTRATE

Derwent Class: E36; L02; M13; U11

International Patent Class (Main): H01L-021/205

International Patent Class (Additional): C23C-016/26; C30B-029/04;  
H01L-021/20

File Segment: CPI; EPI

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-27690

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>H 01 L 21/205  
C 30 B 29/04

識別記号

D

庁内整理番号

7739-4M  
7158-4G

⑭公告 平成4年(1992)5月12日

発明の数 2 (全3頁)

⑮発明の名称 ダイヤモンド構造を有する炭素被膜の作製方法

審 判 平1-6553

⑯特 願 昭61-277517

⑰公 開 昭62-167885

⑱出 願 昭56(1981)9月17日

⑲昭62(1987)7月24日

⑳特 願 昭56-146930の分割

㉑発 明 者 山 崎 舜 平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

㉒出 願 人 株式会社 半導体エネ ルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

㉓代 理 人 弁理士 鴨田 朝雄

審判の合議体 審判長 飛鳥井 春雄 審判官 木 梨 貞 男 審判官 山 本 一 正

㉔参考文献 Solid State Communications Vol. 34 PP. 15-18

1

## ㉕特許請求の範囲

1 炭化水素気体と水素又はヘリウムとの混合気体とを反応系に導入し、1GHz以上の周波数のマイクロ波及び0.1~50MHzの高周波の電磁エネルギーを前記混合気体に供給してプラズマ化し、ダイヤモンド構造の結晶を有する炭素被膜を被膜形成面上に形成することを特徴とする炭素被膜の作製方法。

2 炭化水素気体がアセチレン又はメタンである特許請求の範囲第1項に記載の炭素被膜の作製方法。

3 炭化水素気体と水素又はヘリウムとの混合気体と置換又はV価の不純物気体とを反応系に導入し、1GHz以上のマイクロ波及び0.1~50MHzの高周波の電磁エネルギーを前記混合気体に供給してプラズマ化し、P型又はN型のダイヤモンド構造の結晶を有する炭素被膜を被膜形成面上に形成することを特徴とする炭素被膜の作製方法。

4 炭化物気体がアセチレン又はメタンである特許請求の範囲第3項に記載の炭素被膜の作製方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、プラズマCVD法によりダイヤモンド構造を有する炭素被膜を作製する方法に関する。

2

る。

本発明は、かかる炭素または炭素を主成分とする被膜をガラス、金属またはセラミックスの表面にコーティングすることにより、ガラス板の補強材、また機械的ストレスに対する保護材を得んとしている複合体の作製方法に関する。

本発明は、アセチレン、メタンのような炭化水素気体をプラズマ雰囲気中に導入し分解せしめることにより、C-C結合を作り、結果としてグラフアイトのような導電性または不良導電性の炭素を作るのではなく、光学的にエネルギーバンド巾(Egという)が2.0eV以上、好ましくは2.6~4.5eVを有する単結晶ダイヤモンドに類似のダイヤモンド構造を有する絶縁性の炭素を形成することを特徴としている。さらにこの本発明の炭素は、その硬度も4500kg/mm<sup>2</sup>以上、代表的には6500kg/mm<sup>2</sup>というダイヤモンド類似の硬さを有する。そしてその結晶学的構造は5~200Åの大きさの微結晶性を有している。またこの炭素は水素、ハロゲン元素が25モル%以下の量を同時に含有している。

また本発明の炭素に置換またはV価の不純物を5モル%以下に添加し、PまたはN型の導電型を有せしめ得る。

本発明は、この炭素を形成させる際の基板に加える温度を150～450℃とし、従来より知られたCVD法において用いられる基板の温度に比べ500～1500℃も低い温度で形成したことを他の特徴とする。

また本発明はこの炭素に置換の不純物であるホウ素を0.1～5モル%の濃度に添加し、P型の炭素を設け、またV価の不純物であるリンを同様に0.1～5モル%の濃度に添加し、N型の炭素を設けることにより、この基板上面の炭素をグラファイト構造とは異なる価電子制御による半導電性を有せしめたことを他の特徴としている。

さらに本発明は、この基板上にPIN接合またはNIP接合を有する炭素を設けることにより、ダイオード特性を有する半導体的特性を有せしめることを特徴としている。

また本発明は基板特にガラスまたはセラミックスを用い、その後この基板の一部を選択的に除去してインクジェットノズル、光通信用石英ガラスの引き出し用ノズルとして設けるものである。

また本発明は、ガラス基板上に選択的に炭素被膜を設け、電子ビーム露光装置または紫外線の露光装置のフォトマスクとして用いることを他の特徴としている。

さらに本発明の複合体はバルブ、耐磨耗材料、またはPIN型を有する半導体としての装置例えば受光または発光素子への反応が可能である。

以下に図面に従って本発明に用いられた複合体またはその複合体の作製方法を記す。

#### 実施例 1

第1図は本発明の炭素を形成するためのプラズマCVD装置の概要を示す。

図面において反応性気体である炭化水素気体、例えばアセチレンが8よりバルブ、流量計5をへて反応系中の励起室4に導入される。さらに必要に応じて、キャリアガスを水素またはヘリウムにより7よりバルブ、流量計6をへて同様に励起室に至る。ここに置換またはV価の不純物、例えばジボランまたはフオスヒンを導入する場合はさらに同様にこの系に加えればよい。

これらの反応性気体は2.45GHzのマイクロ波による電磁エネルギーにより0.1～5Kwのエネルギーを加えられ、励起室にて活性化、分解または反応させられてC—C結合を生成した。さらにこの反応

性気体は反応炉1にて加熱炉9により150～450℃に加熱させ、さらに13.56MHzの高周波エネルギー2により反応、重合され、C—C結合を多数形成した炭素を生成する。この際、加える高周波やマイクロ波の電磁エネルギーが小さい場合はアモルファス構造の炭素が生成される。このため本発明方法ではこの電磁エネルギーを強く加え、5～200Åの大きさのダイヤモンド形状の微結晶性を有する炭素を生成させる。この反応は電源13によりヒータ11を加熱し、さらにその上の基板10を加熱して行う。そしてこの基板の上面に被膜として反応生成物の炭素被膜が形成される。反応後の不要物は排気口12よりロータリーポンプを経て排気される。反応室1は0.001～10torr代表的には

0.1～0.5torrに保持されており、マイクロ波3、高周波2のエネルギーにより反応室1内はプラズマ状態が生成される。特に1GHz以上の周波数にあつては、C—H結合より水素を分離し、0.1～50MHzの周波数にあつてはC≡C結合、C=C結合を分解し、>C—C<結合または—C—C—結合を作り、炭素の不對結合手同志を互いに衝突させて共有結合させ、安定なダイヤモンド構造を有せしめた。

かくしてガラス、金属、セラミックスよりなる被形成面を有する基板上に炭素特に炭素中に水素を25モル%以下含有する炭素またP、IまたはN型の導電型を有する炭素を形成させた。

以上の説明より明らかな如く、本発明はガラス、金属またはセラミックスの表面または内部に炭素または炭素を主成分とした被膜をコーティングして設けたものである。この複合体は他の多くの実施例にみられる如く、その応用は計り知れないものであり、特にこの炭素が450℃以下の低温で形成され、その硬度また基板に対する密着性がきわめて優れているのが特徴である。

本発明におけるセラミックスはアルミナ、ジルコニア、またはそれらに炭素またはランタン等の希土類元素が添加された任意の材料を用いることができる。また金属にあつては、ステンレス、モリブテン、タングステン等の少なくとも300～450℃の温度に耐えられる材料ならばすべてに適用可能である。またガラスは石英のみならずソーダガラス等に対しても被膜化が可能であり、その応用はきわめて広い。

5

6

## 図面の簡単な説明

製造装置の概要を示す。

第1図は本発明の炭素を被形成面上に作製する

第1図

